

حذف همزمان رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین از محلول‌های آبی به طریق جذب سطحی از محلول‌های آبی با نانوفیبرهای الکتروریسی شده کیتوسان/پلی‌وینیل‌الکل شبکه‌دار شده

مسلم ابوسود¹، محمدرضا فتحی عماد آبادی^{2*} و عبدالمحمد قلمبر دزفولی³

¹دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، بخش شیمی، اهواز، ایران

²دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، بخش فیزیک، اهواز، ایران

(تاریخ دریافت: 1397/8/1 تاریخ پذیرش: 1398/7/13)

در این کار پژوهشی، نانوفیبر کیتوسان/پلی‌وینیل‌الکل به روش الکتروریسی تهیه و به منظور پایداری در محیط اسیدی و بازی، در حمام گلاتارآلدهید 5 درصد قرار داده شد. ویژگی‌های ریخت‌شناسی نانوفیبر به‌وسیله میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنج زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مورد بررسی قرار گرفت. از این نانوفیبر، برای حذف همزمان رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین استفاده شد. اثر عوامل مختلف روی حذف از جمله pH، مقدار جانب زمان و دما مورد مطالعه قرار گرفت. بیشینه ظرفیت جانب برای رنگ تارترازین $73/6 \text{ mg g}^{-1}$ و برای ایندیگوکارمین $85/4 \text{ mg g}^{-1}$ بود. همدما حذف دو رنگ به خوبی با مدل لانگمویر مطابقت داشت و سینتیک حذف دو رنگ از سینتیک شبه مرتبه‌موم پیروی کرد. مقادیر ترمودینامیکی حاصل از داده‌ها نشان می‌دهند که فرآیند حذف گرماگیر و خودبه‌خودی است.

کلید واژه: نانوفیبر الکتروریسی شده، حذف رنگ، کیتوسان/پلی‌وینیل‌الکل شبکه‌دار شده

مقدمه

سریع و در نهایت امکان تهیه مشتقات فراوان از آن در ابعاد نانو، بسیار مورد توجه می‌باشد [7-10]. ظرفیت جذب یک جاذب وابسته به سطح ویژه فعال و تعداد گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب است. سطح ویژه زیاد، تخلخل زیاد و پایداری شیمیایی بالا از ویژگی‌های یک جاذب مناسب می‌باشد. پلیمرهای مختلف با سطح ویژه زیاد و ظرفیت بالا را می‌توان به‌وسیله فرآیند الکتروریسی تهیه کرد. الکتروریسی در مقایسه با بسیاری از روش‌های تهیه نانوفیبرها مقرون به صرفه، پایدار و تکرارپذیرتر بوده و نانوفیبرهای تهیه‌شده به این روش معمولاً یکنواخت، پیوسته و طول‌تر هستند. با این‌وجود، الکتروریسی کیتوسان خالص به دلیل پیوندهای هیدروژنی درون زنجیره‌ای و بین زنجیره‌ای، ویسکوزیته بالا حتی در غلظت‌های کم و حلالیت کم در آب و حلال‌های آلی به سختی انجام می‌گیرد. برای غلبه بر این مشکل، یک پلیمر کمکی با کیتوسان مخلوط و سپس الکتروریسی انجام می‌شود. بنابراین، روش غالب الکتروریسی کیتوسان، مخلوط‌کردن آن با سایر پلیمرها از جمله پلی‌وینیل‌الکل، پلی‌اتیلین‌اکساید و پلی‌اکریلیک اسید است [11-13].

رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین از دسته رنگ‌های اسیدی می‌باشند که از آنها در صنایع مختلفی مانند نساجی، غذایی، کاغذسازی، آرایشی و بهداشتی استفاده می‌شود. تارترازین یک رنگ آزو است و برای ایجاد رنگ زرد لیمویی در انواع خوراکی‌ها و نوشیدنی‌ها استفاده می‌شود. رفتار کاتالیستی این رنگ مشهور است و همچنین عامل بیماری‌هایی مثل سرطان، میگرن، آسم و... می‌باشد. این رنگ را در انواع نوشیدنی‌ها، سس‌ها، کیک‌ها و... می‌توان یافت. ایندیگوکارمین به طور گسترده به عنوان رنگدانه آبی در انواع صنایع نساجی و غذایی استفاده می‌شود. ایندیگوکارمین برای دستگاه تنفس مضر است و در صورت تماس با پوست و صورت ایجاد خارش و سوزش می‌کند [1]. در تحقیق حاضر، نانوفیبرهای کیتوسان/پلی‌وینیل‌الکل شبکه‌دار شده با گلاتارآلدهید به عنوان جاذب تهیه و برای حذف همزمان رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت.

رنگ‌های سنتزی آلی یکی از مهم‌ترین منابع آلوده کننده پساب‌ها هستند که به طور گسترده در صنایعی مانند نساجی، غذایی، کاغذسازی، آرایشی و بهداشتی استفاده می‌شوند [1]. تقریباً قسمت اعظمی از رنگ مصرفی در نهایت بدون استفاده وارد فاضلاب می‌شود و سبب رنگی شدن پساب و کاهش عمل فتوسنتز و همچنین بروز مشکلات جدی در موجودات زنده از جمله انسان می‌شود [2,3]. از بین رنگ‌های مصرفی موجود، رنگ‌های آزو (-N=N-) بیشترین درصد استفاده در فرآیند رنگرزی را دارند که این ناشی از تهیه آسان و قیمت پایین آن‌ها است. برخی از این رنگ‌ها سمی، جهش‌زا، سرطان‌زا و مقاوم به تجزیه زیستی هستند که تخلیه آنها به محیط زیست سبب افزایش خطرات زیست محیطی می‌شود [4]. روش‌های مختلفی از قبیل جذب سطحی، تجزیه زیستی، انعقاد، اکسایش، فرآیندهای الکتروشیمیایی، صاف‌کردن و اسمز معکوس برای حذف رنگ وجود دارد. جذب سطحی به دلیل هزینه کم، سهولت بهره‌برداری و زیست‌سازگاری بیشتر مورد توجه است [5,6]. امروزه زیست‌پلیمرهای زیست‌سازگار از اهمیت خاصی در صنایع مختلف از جمله پزشکی، کشاورزی، تصفیه آب و دارویی برخوردار می‌باشند. یکی از زیست‌پلیمرهای زیستی، کیتوسان می‌باشد که مشتقی از گلکان با واحدهای تکرار شونده کیتین است. کیتین یک مولکول پلی‌ساکارید طبیعی با فرمول $(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_5)$ است که به وفور در اسکلت خارجی بندپایان مانند میگو و خرچنگ و... یافت می‌شود. از لحاظ ساختاری، کیتین با سلولز، تنها در یک گروه استامید تفاوت دارد. کیتوسان به دلیل ماهیت پلی‌کاتیونی، می‌تواند به عنوان یک عامل لخته‌کننده عمل کند و همچنین می‌تواند به عنوان یک عامل کیلیت‌کننده، یون‌های فلزات سنگین را به دام بیندازد. این ماده به دلیل غیرسمی بودن، خاصیت جذب بالا، امکان تجزیه در طبیعت، سازگاری با محیط زیست، مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی، توانایی حذف محدوده وسیعی از رنگ‌ها و فلزات، سینتیک

بخش تجربی

مواد

تارترازین ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$) و ایندیگوکارمین ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$) از شرکت مرک تهیه شدند. کیتوسان با وزن مولکولی متوسط و پلی‌وینیل‌الکل با وزن مولکولی متوسط 72000g/mol از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه گردیدند. استیک اسید و گلوکار آلدهید از شرکت مرک خریداری شدند.

دستگاه‌ها

برای تهیه نانوفیبر از دستگاه الکتروریسی ساخت شرکت فناوری‌ان نامقیاس مدل تک پمپی، برای اندازه گیری جذب محلول‌ها از دستگاه طیف‌سنج UV-Vis دوپرتویی GBC مدل Cintra 101 (ساخت استرالیا)، برای تنظیم pH محلول‌ها از pH متر مدل 632 (ساخت سوئیس) و برای اندازه گیری قطر نانوفیبر از نرم افزار (Digimizer) استفاده شد.

تهیه جاذب

برای تهیه جاذب نانوفیبر کیتوسان/پلی‌وینیل‌الکل شبکه‌دار شده با گلوکار آلدهید، از یک روش سه مرحله‌ای استفاده شد. مرحله اول شامل تهیه محلول‌ها، مرحله دوم شامل الکتروریسی و مرحله سوم شامل شبکه‌دار شدن نانوفیبر کیتوسان/پلی‌وینیل‌الکل با گلوکار آلدهید می‌باشد. روش کار به این صورت است که ابتدا 0/3 گرم کیتوسان در 9/7 گرم حلال استیک اسید 90 درصد (حجمی-حجمی) در دمای محیط به مدت 8 ساعت به هم‌زده شد تا محلول 3 درصد (وزنی-وزنی) یکنواختی ایجاد شود. هم‌زمان با آن، 0/9 گرم پلی‌وینیل‌الکل در 9/1 گرم آب یون‌زدایی شده در دمای 80 درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت به هم‌زده شد تا محلول 9 درصد (وزنی-وزنی) یکنواختی بدست آید. سپس، محلول کیتوسان با محلول پلی‌وینیل‌الکل به نسبت 30:70 (حجمی-حجمی) مخلوط و به مدت یک ساعت به هم‌زده شدند. محلول به دستگاه الکتروریسی منتقل و تحت شرایط مناسب زیر الکتروریسی انجام شد: ولتاژ اعمال شده 25 کیلووات، فاصله جمع کننده تا نازل 15 سانتی‌متر و سرعت خروج محلول 0/5 میلی‌لیتر بر ساعت که توسط پمپ سرنگی اعمال شد. سپس نانوفیبر حاصل به منظور شبکه‌دار شدن در حمام گلوکار آلدهید 5 درصد به مدت 48 ساعت قرار داده شد. به منظور خارج کردن گلوکار آلدهید واکنش نکرده، شبکه به مدت 5 ساعت در تماس با آب یون‌زدایی شده قرار گرفت و نهایتاً در دمای اتاق خشک گردید [14].

انتخاب طول موج جذبی

به منظور اندازه‌گیری‌های کمی از طریق طیف‌سنجی، باید طول موج بیشینه جذب گونه‌ها در محلول تعیین شود. از این رو با رسم طیف جذبی محلول رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین، همچنین محلول مخلوط رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین ($10 \mu\text{g ml}^{-1}$) در محدوده 400-700 نانومتر و $\text{pH} = 3$ ، مشخص شد که طول موج بیشینه جذب رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین به ترتیب 426 و 608 نانومتر می‌باشد. با توجه به اینکه طول موج بیشینه رنگ‌ها فاصله خوبی از هم دارند و هیچ اثری روی هم ندارند، بنابراین می‌توان آنها را هم‌زمان اندازه‌گیری کرد (شکل 1).

حذف رنگ با جاذب نانوفیبر الکتروریسی شده کیتوسان/پلی‌وینیل‌الکل

روش حذف به این صورت است که ابتدا مقدار 0/03 گرم از نانوفیبر کیتوسان/پلی‌وینیل‌الکل شبکه‌دار شده با گلوکار آلدهید به عنوان جاذب به 50 میلی‌لیتر از محلول مخلوط رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین ($10 \mu\text{g ml}^{-1}$) حاوی 1/5 میلی‌لیتر بافر فرمات ($\text{pH} = 3$)، افزوده شد. محلول فوق به مدت 15 دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی به هم‌زده شد. سپس، جذب محلول بوسیله طیف‌سنج UV-Vis در طول موج‌های 426 و 608 نانومتر نسبت به محلول شاهد، اندازه‌گیری شد. با استفاده منحنی درجه بندی و با توجه به معادله (1)، درصد حذف محاسبه گردید.

$$C_i - C_f / C_i \times 100 = \text{درصد حذف رنگ} \quad (1)$$

که در این معادله، C_i غلظت رنگ در محلول اولیه و C_f غلظت رنگ در محلول نهایی است.

بحث و نتایج

آنالیز تصاویر SEM جاذب

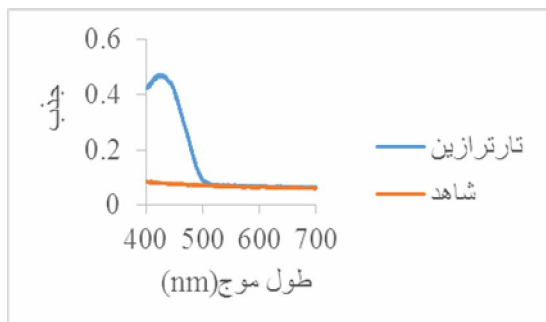
تصاویر SEM نانوفیبر کیتوسان/پلی‌وینیل‌الکل به ترتیب قبل و بعد از شبکه‌دار شدن در شکل‌های 2 و 3 نشان داده شده است. با استفاده از نرم‌افزار تحلیل تصاویر (Digimizer) و بررسی 50 نقطه از تصویر SEM در شکل 2 که مربوط به قبل از شبکه‌دار شدن است، متوسط قطر نانوفیبر 285 نانومتر بدست آمد. تصویر SEM نانوفیبر نشان می‌دهد که ساختار نانوفیبر یکنواخت، پیوسته و بدون گره می‌باشد. در شکل 3 که مربوط به بعد از شبکه‌دار شدن است، متوسط قطر نانوفیبر با استفاده از نرم‌افزار فوق، 310 نانومتر بدست آمد. نانوفیبر شبکه‌دار شده در محلول اسیدی و بازی نامحلول می‌باشد.

بررسی طیف FT-IR جاذب

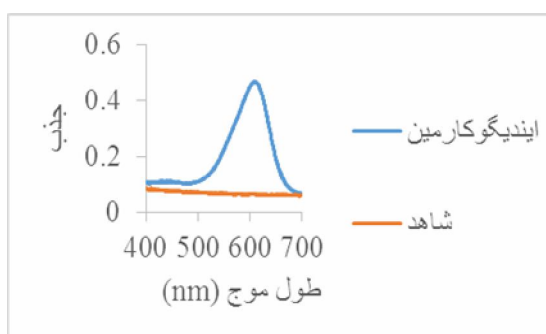
طیف FT-IR نانوفیبر قبل و بعد از شبکه‌دار شدن با گلوکار آلدهید گرفته شد. نوار ظاهر شده در 3434 cm^{-1} مربوط به گروه‌های OH و NH_2 - و نوار موجود در 2961 cm^{-1} مربوط به C-H کششی، نوار موجود در 1434 cm^{-1} مربوط به حلال کربوکسیلیک اسید و همچنین تشکیل گروه NH_3^+ ناشی از یونش گروه آمینی می‌باشد نوار موجود در 1735 cm^{-1} مربوط به دایمر کربوکسیلیک است. شبکه‌دار شدن نانوفیبر با نوار ظاهر شده در 1635 cm^{-1} تایید می‌شود که مربوط به $\text{C}=\text{N}$ ارتعاشی است. شبکه‌دار شدن کیتوسان با گلوکار آلدهید منجر به تشکیل پیوند ایمینی می‌شود (شکل 4الف). همچنین تغییر رنگ نانوفیبر از سفید به قهوه‌ای تایید دیگری بر انجام واکنش شبکه‌دار شدن نانوفیبر است. در شکل 4ب، تغییرات نانوفیبر کیتوسان/پلی‌وینیل‌الکل پس از شبکه‌دار شدن و پس از جذب رنگ‌ها نشان داده شده است.

تاثیر pH روی حذف مخلوط رنگ تارترازین و ایندیگوکارمین

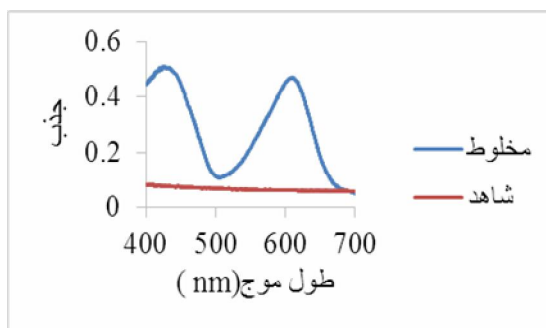
به منظور تهیه محلول رنگ‌ها با pHهای مختلف، هفت محلول 50 میلی‌لیتری از مخلوط رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین با



(الف)



(ب)



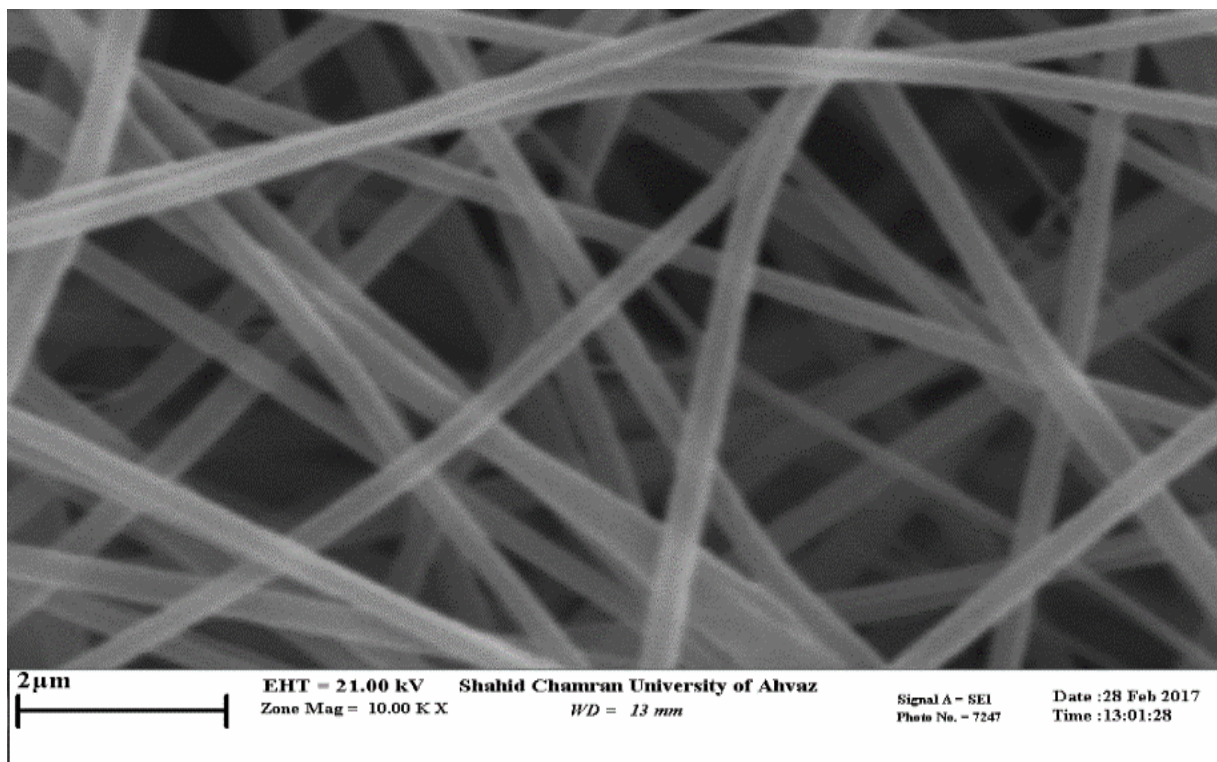
(ج)

شکل 1. طیف جذبی محلول: (الف) رنگ تارترازین، (ب) رنگ ایندیگوکارمین و (ج) مخلوط رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین (غلظت $10 \mu\text{g ml}^{-1}$).

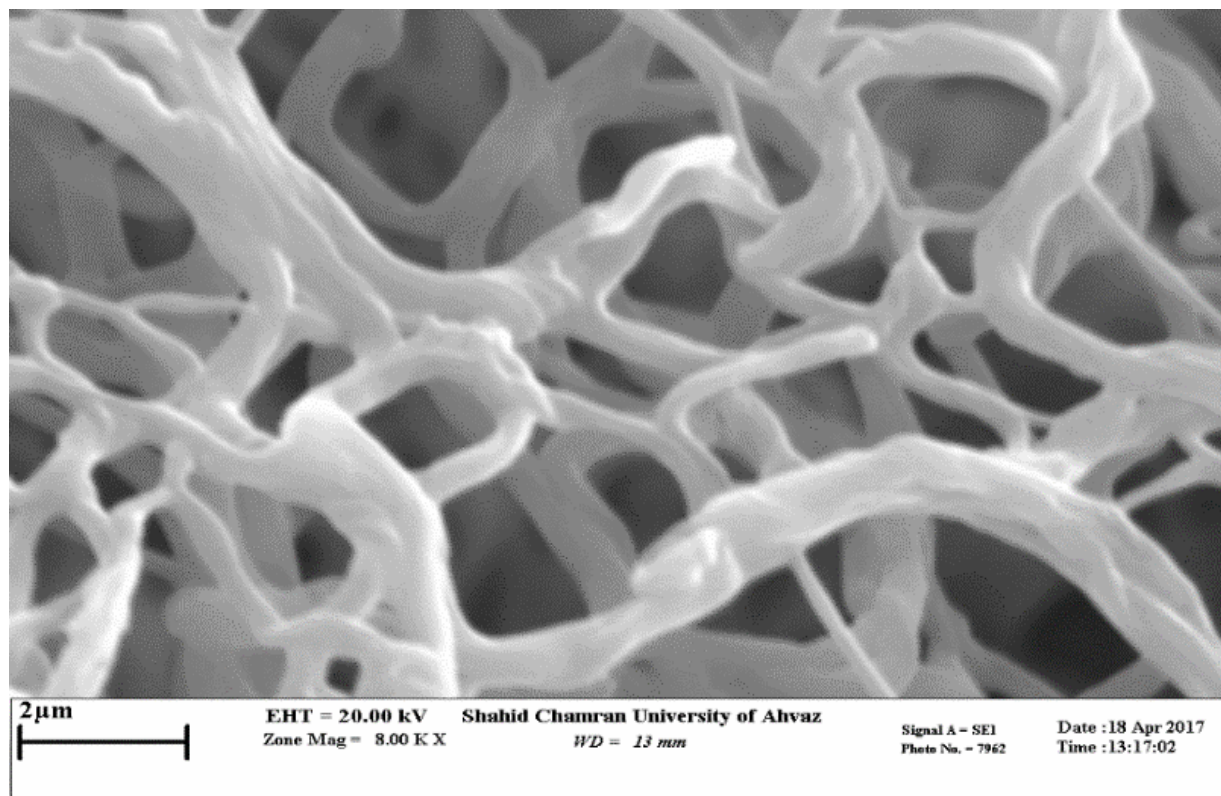
بررسی اثر مقدار جاذب

هدف از بررسی این عامل، انتخاب کمترین مقدار جاذب است که بیشترین درصد حذف رنگ را داشته باشد. به این منظور، شش محلول 50 میلی‌لیتری از مخلوط رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین با غلظت‌های $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ با $\text{pH} = 3$ تهیه و در مجاورت مقادیر مختلفی از جاذب (0/01-0/06 گرم) به‌وسیله همزن مغناطیسی به مدت 15 دقیقه به هم‌زده شدند. با افزایش مقدار جاذب از 0/01 تا 0/03، درصد حذف افزایش می‌یابد و در مقدارهای بیشتر از 0/03 گرم، درصد حذف تقریباً ثابت باقی می‌ماند. بنابراین، مقدار 0/03 گرم به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب شد (شکل‌های 7 و 8). علت افزایش بازده با افزایش مقدار جاذب به این

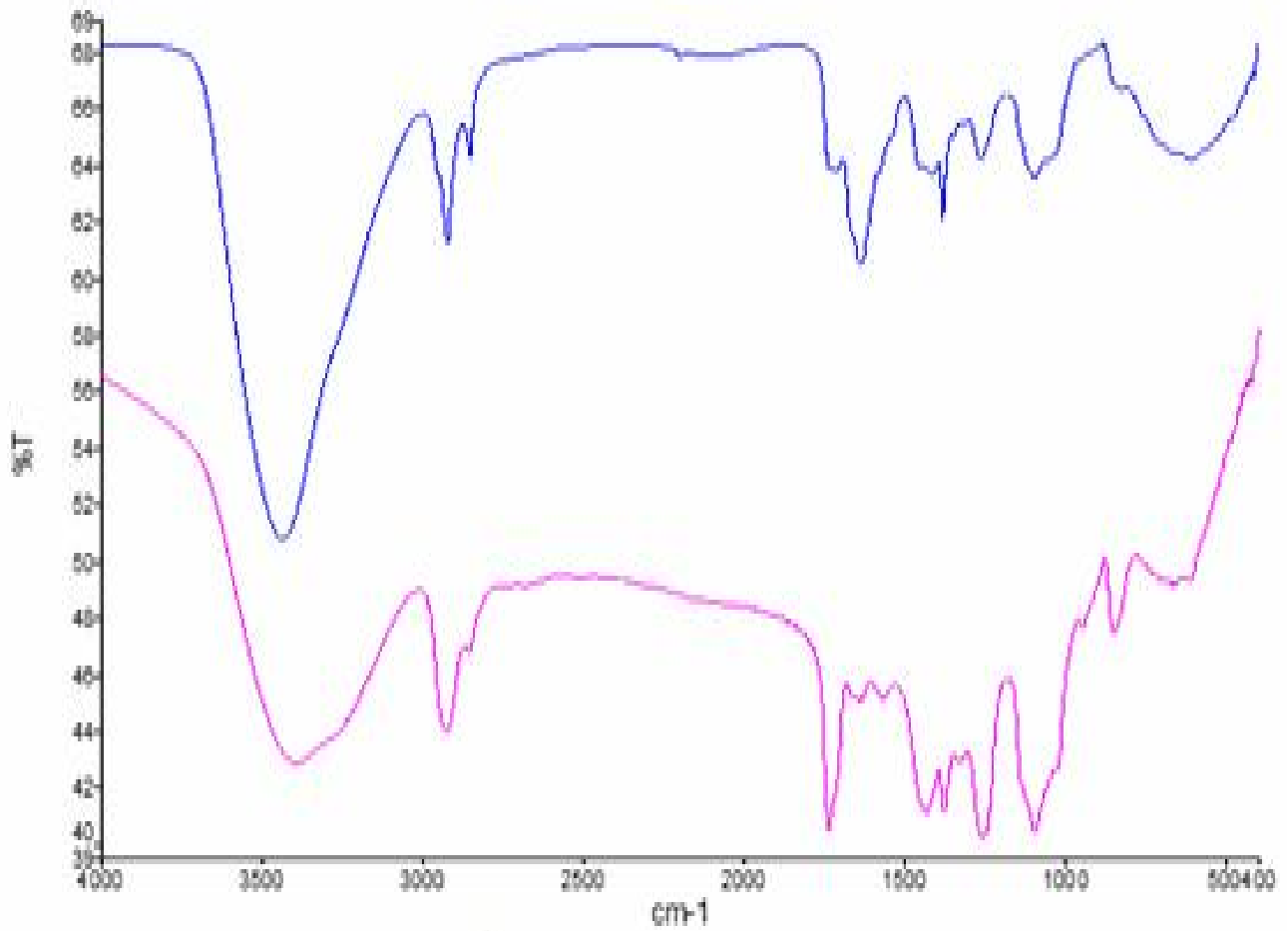
غلظت‌های $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ تهیه و با افزایش مقادیر مناسب از هیدروکلریک اسید یا سود 0/1 مولار، pH آن‌ها روی 2 تا 8 تنظیم گردید. محلول‌ها به مدت 15 دقیقه در مجاورت 0/04 گرم جاذب بر روی همزن مغناطیسی به هم زده شدند. درصد حذف با استفاده از معادله (1) محاسبه گردید. با توجه به نتایج بدست آمده، بیشترین درصد حذف در $\text{pH} = 3$ بعدست آمد که به عنوان pH بهینه انتخاب شد. (شکل‌های 5 و 6). این امر را می‌توان به افزایش تعداد گروه‌های NH_3^+ در این pH نسبت داد. همچنین برای تثبیت pH ، بافرهای مختلف (سیترات، رابینسون، فرمات و گلیسین) با $\text{pH} = 3$ بررسی شدند که بیشترین درصد حذف مربوط به بافر فرمات بود که برای تثبیت pH از آن استفاده شد.



شکل 2. نانوفیبر کیتوسان/پلی‌وینیل‌الکل به نسبت وزنی 70/30، ولتاژ 25 کیلوولت، فاصله 15 سانتی‌متر و نرخ تغذیه 0/5 میلی‌لیتر بر ساعت.



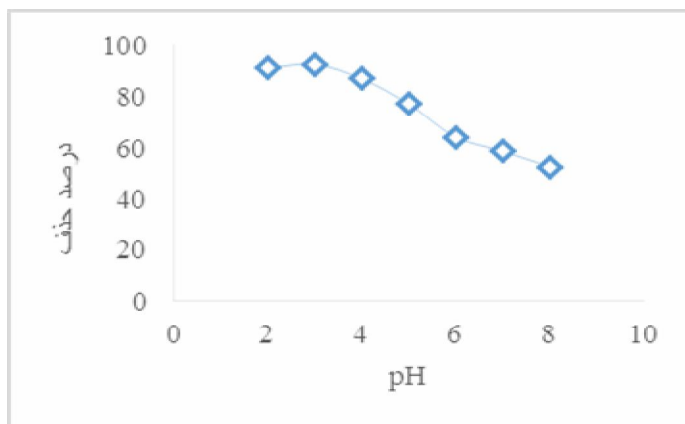
شکل 3. نانوفیبر کیتوسان/پلی‌وینیل‌الکل بعد از 48 ساعت در حمام گلو تار آلدئید.



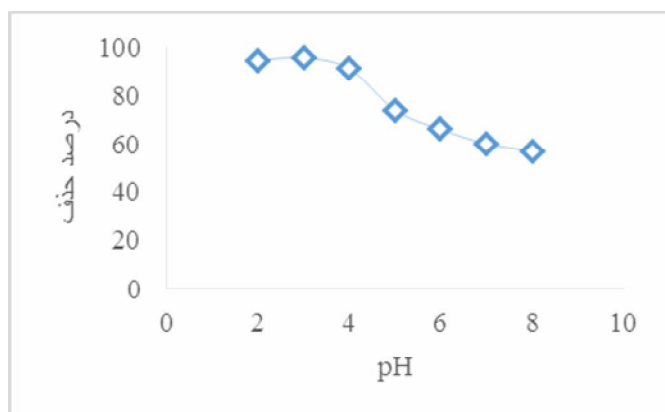
شکل 4. الف- طیف FT-IR نانو فیبر قبل (بنفش) و بعد (آبی) از شبکه‌دار شدن با گلو تار آلدهید.



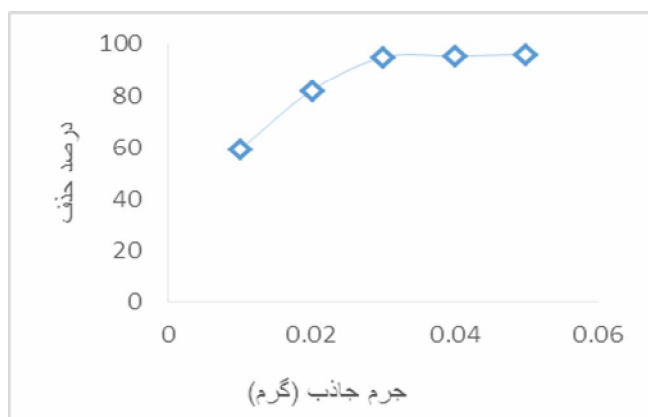
شکل 4. ب- نانو فیبر کیتوسان/پلی-وینیل-الکل (راست)، نانو فیبر کیتوسان/پلی-وینیل-الکل شبکه‌دار شده (وسط)، نانو فیبر کیتوسان/پلی-وینیل-الکل بعد از جذب رنگ‌ها (چپ).



شکل 5. بررسی اثر pH روی حذف رنگ تارترازین در مخلوط رنگ‌ها شرایط: 50 میلی‌لیتر محلول، غلظت هر رنگ $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ ، 0/04 گرم جاذب و زمان 15 دقیقه.



شکل 6. بررسی اثر pH روی حذف رنگ ایندیگوکارمین در مخلوط رنگ‌ها، شرایط: 50 میلی‌لیتر محلول، غلظت هر رنگ $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ ، 0/04 گرم جاذب و زمان 15 دقیقه.



شکل 7. بررسی اثر مقدار جاذب روی حذف رنگ تارترازین در مخلوط رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین، غلظت هر رنگ $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ ، زمان به هم زدن 15 دقیقه و $\text{pH} = 3$.

حذف آن‌ها به طور جداگانه می‌باشد.

بررسی همدمای جذب

همدمای جذب در واقع برای پی بردن به ماهیت برهمکنش بین ماده جذب شده و جاذب مورد استفاده در فرآیند حذف آلاینده به کار می‌روند. **همدمای لانگمویر**. در این مدل فرض می‌شود سطح جاذب کاملاً یکنواخت است و نقاطی روی سطح جاذب وجود دارند که دارای ظرفیت جذب می‌باشند. هر یک از این مکان‌ها، قادر به جذب یک مولکول می‌باشد، به طوری که برهمکنشی بین مولکول‌های جذب شونده وجود ندارد، بنابراین لایه‌های جذب‌شده دارای ضخامت یک مولکول می‌باشد. به علاوه، فرض می‌شود که همه مکان‌های جذب، تمایل یکسانی برای مولکول‌های ماده جذب‌شونده دارند و حضور مولکول‌های جذب شده روی یک مکان، بر جذب سطحی مولکول‌ها در مکان مجاور تأثیری ندارد. مدل جذب لانگمویر بر اساس معادله (2) بیان می‌شود:

$$C_e/q_e = 1/K_L q_m + C_e/q_m \quad (2)$$

که در آن q_e ظرفیت جذب تعادلی جاذب بر حسب C_e ، mg g^{-1} غلظت تعادلی بر حسب K_L ، $\mu\text{g ml}^{-1}$ ثابت همدمای لانگمویر و q_m بیشترین مقدار ظرفیت جذب بر حسب mg g^{-1} می‌باشد. q_e مقدار تعادلی رنگ جذب شده به ازای واحد وزن جاذب می‌باشد که از معادله (3) بدست می‌آید:

$$q_e = (C_i - C_e) V/W \quad (3)$$

که در آن q_e ظرفیت تعادلی جاذب بر حسب C_i ، mg g^{-1} غلظت اولیه رنگ بر حسب V ، $\mu\text{g ml}^{-1}$ حجم محلول بر حسب W و ml^{-1} جرم جاذب بر حسب گرم می‌باشد [10]. برای یافتن بیشترین مقدار ظرفیت جاذب، منحنی q_e بر حسب C_e رسم می‌گردد. بر اساس این منحنی، مقدار q_m برای رنگ تارترازین 73/6 میلی‌گرم بر گرم و برای رنگ ایندیگوکارمین 85/4 میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد (شکل‌های 15 و 16). در منحنی‌های 17 و 18 که بر اساس معادله 2، به ترتیب برای رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین ترسیم شده‌است، می‌توان q_{max} رنگ‌ها را از معکوس شیب خطوط بدست آورد. بر این اساس، مقدارهای q_{max} برای رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین به ترتیب 83/4 و 91/0 می‌باشد، که با مقدارهای به‌دست‌آمده از منحنی‌های 15 و 16 (83/6 و 85/4) تطابق خوبی دارند. همین مطلب می‌تواند تأییدی بر تطابق داده‌های تعادلی با مدل لانگمویر باشد.

از کاربردهای دیگر همدمای لانگمویر، نشان دادن میزان تمایل جاذب به جذب‌شونده می‌باشد. بدین منظور، از عامل بدون بعد R_L که از فرمول زیر به‌دست می‌آید، استفاده می‌شود:

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (4)$$

در این رابطه C_0 ، غلظت اولیه رنگ بر حسب mg l^{-1} ، K_L ، ثابت همدمای لانگمویر است.

اگر مقدار R_L برابر با صفر باشد، جذب سطحی از نوع برگشت-ناپذیر است و اگر مقدار R_L ، بین صفر تا یک باشد، جذب مطلوب است. اما

دلیل است که با افزایش مقدار جاذب، تعداد مکان‌های فعال جذب بر روی جاذب که می‌تواند در اختیار یون‌های رنگ‌زا قرار گیرد، افزایش می‌یابد.

بررسی اثر دما

به منظور بررسی اثر دما، هشت محلول 50 میلی‌لیتری از مخلوط رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین با غلظت‌های $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ با $\text{pH} = 3$ تهیه و مقدار 0/03 گرم جاذب به آن افزوده شد. مخلوط‌های حاصل در دماهای مختلف (5، 10، 15، 20، 25، 30، 40، 50 درجه سانتی‌گراد) به مدت 15 دقیقه به هم‌زده شدند. طبق نتایج بدست آمده، با افزایش دما از 5 تا 25 درجه سانتی‌گراد، درصد حذف افزایش می‌یابد، ولی از 25 تا 50 درجه سانتی‌گراد، تغییر چندانی در درصد حذف حاصل نشد. بنابراین، 25 درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه انتخاب شد (شکل‌های 9 و 10). با توجه به گرماگیر بودن فرآیند حذف و همچنین افزایش تعداد برخوردهای موثر با افزایش دما، درصد حذف افزایش می‌یابد.

اثر غلظت اولیه رنگ

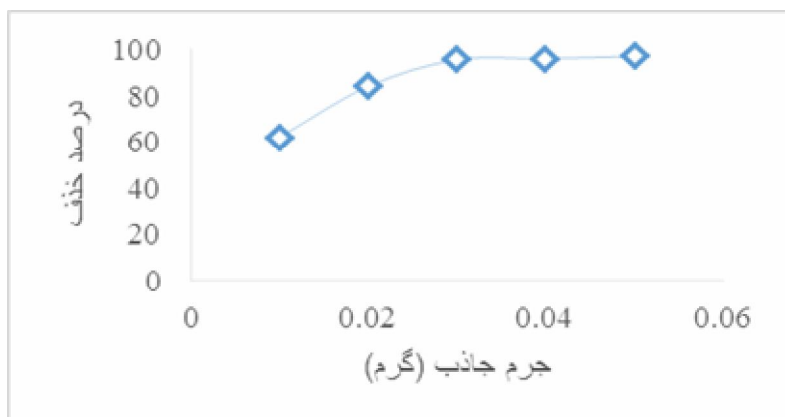
شکل‌های 11 و 12، تأثیر غلظت اولیه رنگ‌ها بر میزان جذب رنگ‌ها توسط نانوفیبرکیتوسان/پلی‌وینیل‌الکل شبکه‌دار شده را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت اولیه رنگ، میزان حذف کاهش می‌یابد، به طوری‌که برای رنگ تارترازین در غلظت‌های 10 و 25 میلی‌گرم بر لیتر، میزان حذف در زمان 15 دقیقه، به ترتیب برابر با 95/60 و 74/5 درصد و برای رنگ ایندیگوکارمین به ترتیب برابر با 96/70 و 71/40 درصد به‌دست آمد. در غلظت‌های پایین رنگ، سطح ویژه و مکان‌های تبادل جاذب بیشتر بوده و یون‌های رنگ‌دارند با موقعیت‌های موجود بر سطح جاذب بر هم کنش داشته باشند و بنابراین، بازده جذب بیشتر است (شکل‌های 11 و 12).

بررسی بازیابی جاذب

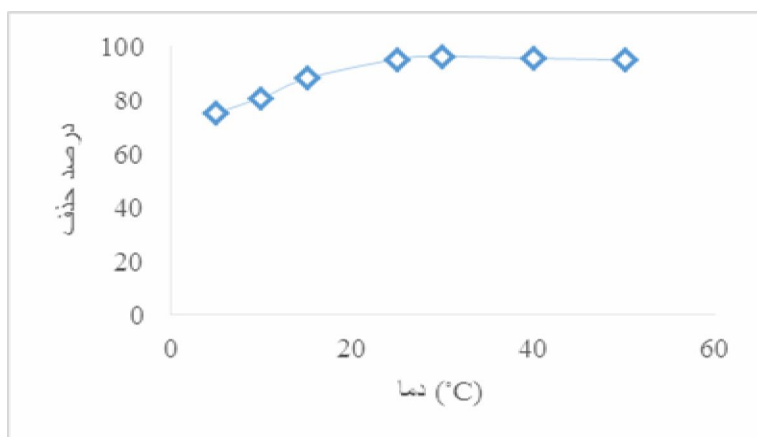
به منظور بازیابی جاذب در فرآیند حذف رنگ، پس از اتمام فرآیند جذب، جاذب از مخلوط جدا و با 5 میلی‌لیتر اتانول/سود 0/2 مولار (1:1) شسته و دوباره مورد استفاده قرار گرفت. با توجه نتایج به‌دست آمده، جاذب را می‌توان تا 5 بار برای حذف رنگ مورد استفاده قرار داد بدون آنکه درصد حذف رنگ کاهش قابل ملاحظه‌ای داشته باشد (شکل‌های 13 و 14).

بررسی اثر حذف همزمان دو رنگ

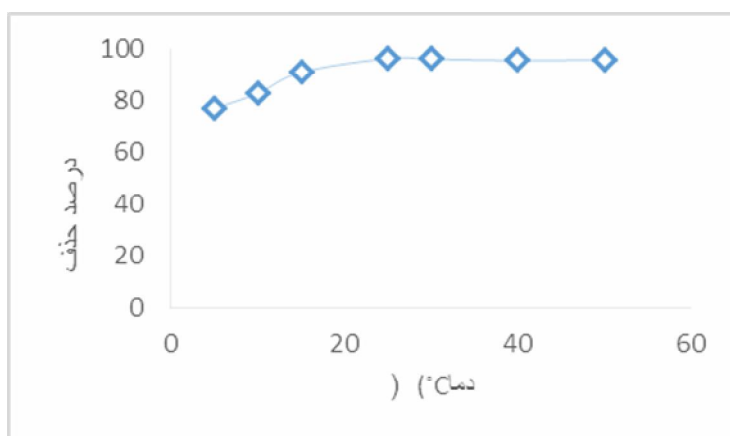
یکبار حذف رنگ به صورت جداگانه و بار دیگر به صورت همزمان برای غلظت‌های مختلف انجام شد. برای غلظت 15 میلی‌گرم بر لیتر، درصد حذف رنگ تارترازین و ایندیگوکارمین به صورت جداگانه به ترتیب 97/40 و 96/20 درصد حذف رنگ به صورت همزمان، به ترتیب 94/00 و 95/15 به‌دست آمد که اختلاف قابل توجهی در درصد حذف مشاهده نشد. در غلظت 20 میلی‌گرم بر لیتر، میزان حذف برای رنگ تارترازین و ایندیگوکارمین به صورت جداگانه به ترتیب 93/40 و 92/50 درصد و به صورت همزمان، به ترتیب 87/30 و 88/40 درصد به‌دست آمد. با افزایش غلظت رنگ‌ها، مکان‌های فعال جاذب توسط رنگ‌ها اشغال می‌شوند و درصد حذف رنگ‌ها به طور همزمان کمتر از درصد



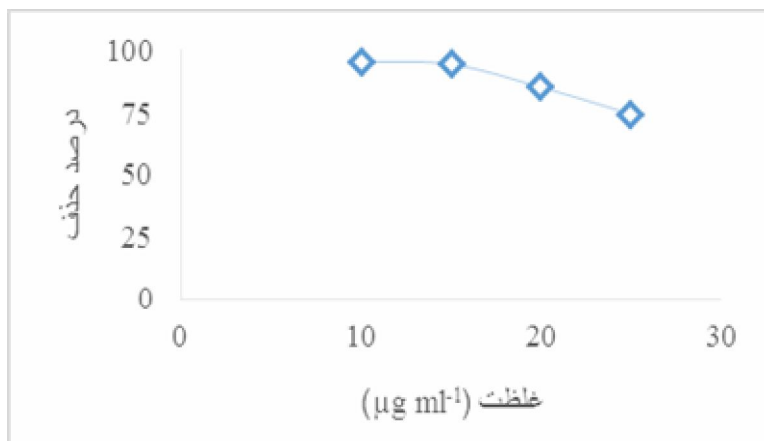
شکل 8. بررسی اثر مقدار جاذب روی حذف رنگ ایندیگوکارمین در مخلوط رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین، غلظت هر رنگ $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ ، زمان به هم زدن 15 دقیقه و $\text{pH} = 3$.



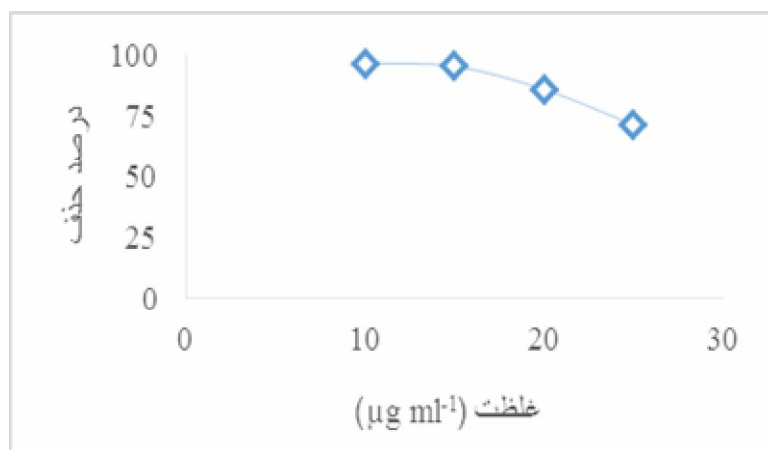
شکل 9. بررسی اثر دما روی حذف رنگ تارترازین در مخلوط رنگ‌ها شرایط حجم محلول 50 میلی لیتر، غلظت هر رنگ $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ ، زمان 15 دقیقه، جرم جاذب 0/03 گرم و $\text{pH} = 3$ بافر فرمات.



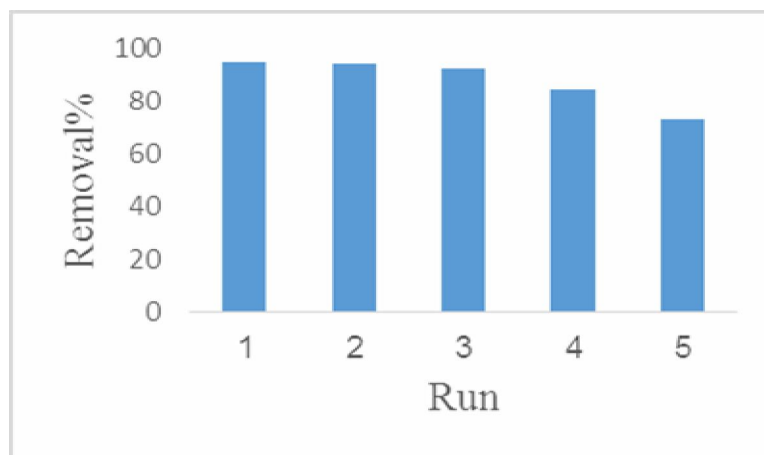
شکل 10. بررسی اثر دما روی حذف رنگ ایندیگوکارمین در مخلوط رنگ‌ها، حجم محلول 50 میلی لیتر، غلظت هر رنگ $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ ، زمان 15 دقیقه، جرم جاذب 0/03 گرم و $\text{pH} = 3$ در بافر فرمات.



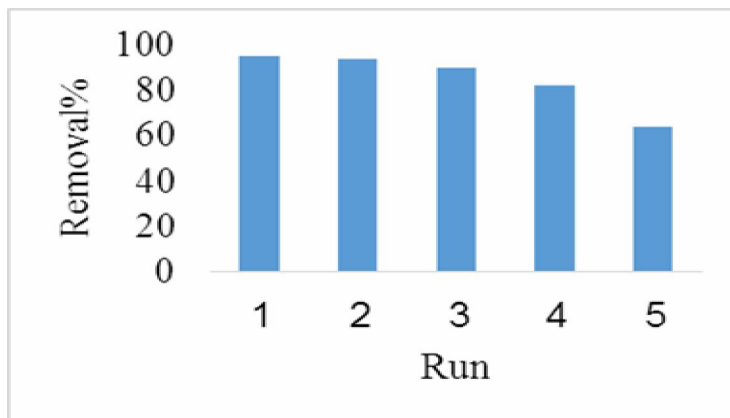
شکل 11. بررسی اثر غلظت اولیه رنگ روی حذف رنگ تارترازین در مخلوط رنگ‌ها، حجم محلول 50 میلی‌لیتر، زمان 15 دقیقه، جرم جاذب 0/03 گرم و pH = 3 در 1/5 میلی‌لیتر بافر فرمات.



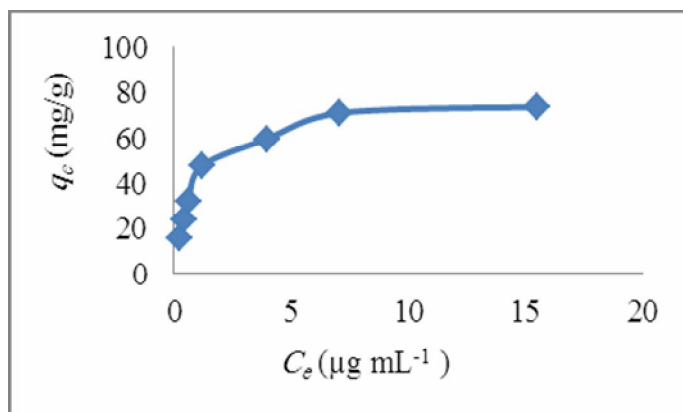
شکل 12. بررسی اثر غلظت اولیه رنگ روی حذف رنگ ایندیگوکارمین در مخلوط رنگ‌ها، حجم محلول 50 میلی‌لیتر، زمان 15 دقیقه، جرم جاذب 0/03 گرم و pH = 3 در 1/5 میلی‌لیتر بافر فرمات.



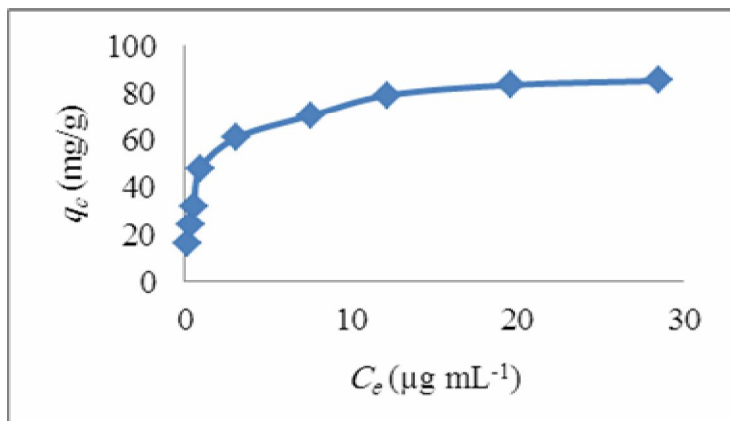
شکل 13. درصد حذف رنگ تارترازین در استفاده‌های مجدد (واجذب با اتانول/سود 0/2 مولار)، 50 میلی‌لیتر محلول، 0/03 گرم جاذب، زمان به‌هم‌زدن 15 دقیقه، pH = 3، 1/5 میلی‌لیتر بافر فرمات و غلظت هر رنگ 10 μg ml⁻¹.



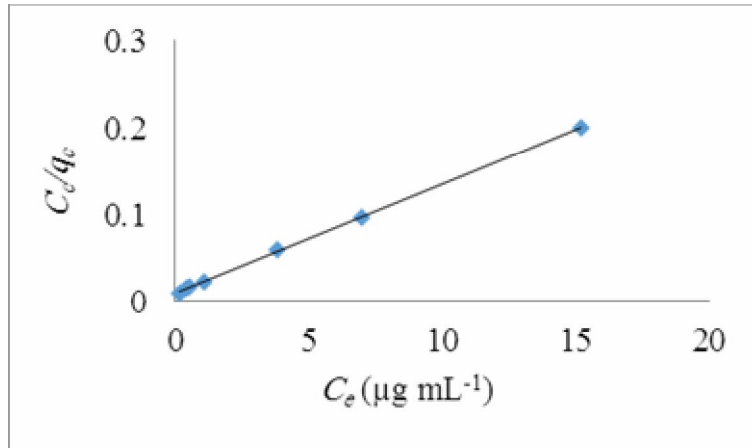
شکل 14. درصد حذف رنگ ایندیگوکارمین در استفاده‌های مجدد (وا جذب با اتانول/سود 0/2 مولار)، 50 میلی‌لیتر محلول، 0/03 گرم جاذب، زمان به هم‌زدن 15 دقیقه، pH = 3، در 1/5 میلی‌لیتر بافر فرمات و غلظت هر رنگ $10 \mu\text{g mL}^{-1}$.



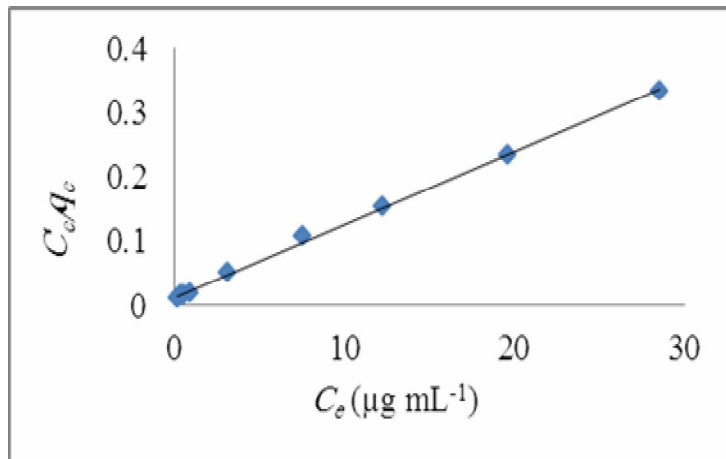
شکل 15. منحنی q_e بر حسب C_e برای تارترازین برای غلظت‌های اولیه (10، 15، 20، 30، 40، 50 و $60 \mu\text{g mL}^{-1}$)، جرم جاذب 0/03 گرم و زمان تعادل 25 دقیقه.



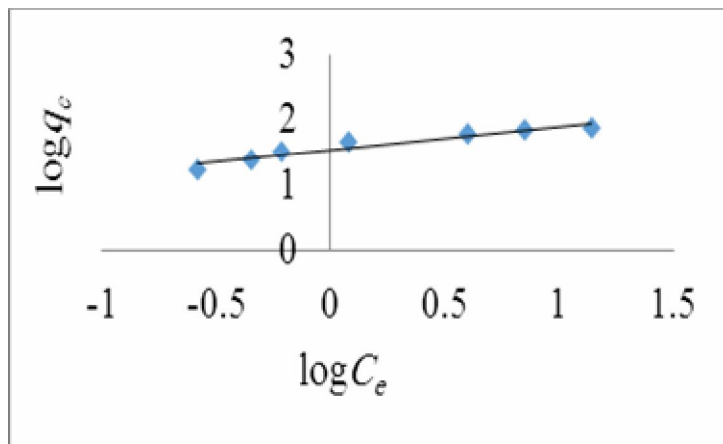
شکل 16. منحنی q_e بر حسب C_e برای رنگ ایندیگوکارمین برای غلظت‌های اولیه (10، 15، 20، 30، 40، 50، 60، 70 و $80 \mu\text{g mL}^{-1}$)، جرم جاذب 0/03 گرم جاذب و زمان تعادل 25 دقیقه.



شکل 17. منحنی لانگمویر رنگ تارترازین.



شکل 18. منحنی لانگمویر رنگ ایندیگوکارمین.



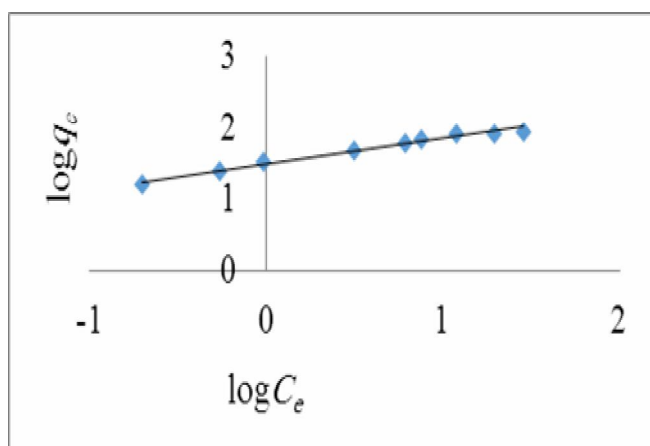
شکل 19. منحنی فروندلیچ رنگ تارترازین.

جدول 1. مقادیر R_L

غلظت اولیه رنگ (mg l^{-1})	رنگ R_L تارترازین	رنگ R_L ایندیگوکارمین
20	0/0438	0/0517
30	0/0296	0/0350
40	0/0224	0/0265

جدول 2. داده‌های همدمها برای تارترازین و ایندیگوکارمین

مقادیر برای رنگ ایندیگوکارمین	مقادیر برای رنگ تارترازین	ثابت‌ها	همدمها
91/0	83/6	q_m (mg g^{-1})	
0/917	1/09	K_L (l mg^{-1})	لانگمویر
0/998	0/998	R^2	
30/82	33/72	K_f (l mg^{-1})	
2/86	2/77	n	فروندلیچ
0/979	0/909	R^2	



شکل 20. منحنی فروندلیچ رنگ ایندیگوکارمین.

جدول 3. داده‌های سینتیکی مربوط به حذف رنگ تارترازین برای غلظت‌های (20، 30 و $40 \mu\text{g ml}^{-1}$)، زمان 1 تا 10 دقیقه، جرم جاذب 0/03 گرم در دمای محیط

غلظت رنگ ($\mu\text{g ml}^{-1}$)			پارامترها	مدل سینتیکی
40	30	20		
44/7	37/2	22/4	q_e (mg g^{-1})	
0/22	0/202	0/156	k_1 (l min^{-1})	شبه مرتبه اول
0/950	0/965	0/87	R^2	
59/8	48/7	32/2	q_e (mg g^{-1}) تجربی	
63/1	52/3	31/2	q_e (mg g^{-1})	
0/007	0/0082	0/019	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	شبه مرتبه دوم
0/998	0/966	0/998	R^2	

جدول 4. داده‌های سینتیکی مربوط به حذف رنگ ایندیگوکارمین برای غلظت‌های (15، 20 و $30 \mu\text{g ml}^{-1}$)، زمان 1 تا 10 دقیقه، جرم جاذب 0/03 گرم در دمای محیط

غلظت رنگ ($\mu\text{g ml}^{-1}$)			پارامترها	مدل سینتیکی
30	20	15		
34/6	22/4	21/9	q_e (mg g^{-1})	
0/191	0/159	0/156	k_1 (l min^{-1})	شبه مرتبه اول
0/941	0/890	0/979	R^2	
48/2	32/3	24/5	q_e (mg g^{-1}) تجربی	
52/6	31/9	26/3	q_e (mg g^{-1})	
0/01	0/0187	0/104	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	شبه مرتبه دوم
0/998	0/995	0/992	R^2	

جدول 5. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی برای حذف رنگ تارترازین

دما (K)	ΔG° (kJ mol^{-1})	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
278	-4/09		
283	-5/01		
288	-6/05	66/13	250
293	-7/48		
298	-8/72		

حذف همزمان رنگ‌های تارترازین.../جلد دوم، شماره اول، سال 1398

جدول 6. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی برای حذف رنگ ایندیگوکارمین

دما (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
278	-4/92		
283	-4/80		
288	-5/67	65/34	248
293	-7/35		
298	-8/745		

جدول 7. مقایسه q_m جاذب‌های مختلف برای حذف رنگ تارترازین

مرجع	q_m (mg g ⁻¹)	نوع جاذب
[16]	2/50	کامپوزیت پلی‌آنیلین
[17]	4/70	خاک اره
[18]	12/45	خاکستر
[18]	24/60	سویا خردشده
[19]	64/00	پرمرغ
[1]	69/00	کربن فعال حاصل از ذرت
[20]	84/00	نانولوله‌های کربنی اصلاح‌شده با نانوذرات نقره
[21]	183/00	کربن فعال حاصل از علف هرز
پژوهش حاضر	74/60	نانوفیبر کیتوسان/پلی‌وینیل‌الکل شبکه‌دار شده با گلوکار آلدهید

جدول 8. مقایسه q_m جاذب‌های مختلف برای حذف رنگ ایندیگوکارمین

مرجع	q_m (mg g ⁻¹)	نوع جاذب
[22]	5/60	کیتین
[23]	29/00	پوسته برنج
[17]	71/00	کیتوسان
[24]	71/6	غشای الکتروریسی شده کیتین/ پلی‌وینیلیدین فلوراید
[1]	118/00	کربن فعال حاصل از ذرت
[25]	149/00	کربن فعال اصلاح شده با منگنز
[26]	154/50	نانوفیبر نانوذرات مغناطیسی آهن و 3-مرکاپتوپروپیونیک اسید تثبیت شده با آمیدو اکسمتید پلی-آکریلونیتریل
[27]	266/77	نانوفیبر پلی-وینیل-الکل/SO ₂
پژوهش حاضر	85/40	نانوفیبر کیتوسان/پلی‌وینیل‌الکل شبکه‌دار شده با گلوکار آلدهید

$$\ln K_c = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (9)$$

در این معادله، آنتالپی استاندارد برای تمام سطح پوشیده شده مقدار ثابتی فرض شده است. پارامترهای ترمودینامیکی ΔG° (انرژی آزاد گیبس استاندارد) و ΔS° (آنترپی استاندارد) با معادله‌های (9) و (10) تعیین می‌شوند:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (10)$$

ثابت‌های ترمودینامیکی برای حذف رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین به ترتیب در جدول‌های 5 و 6 آورده شده است. مقدار مثبت ΔH° ، نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب روی جاذب مورد نظر و منفی بودن ΔG° در محدوده دمایی مورد بررسی، دلیل بر خودبخودی بودن فرآیند حذف است. همان‌طور که از داده‌ها در جدول‌های 5 و 6 مشاهده می‌شود، با افزایش دما مقدارهای ΔG° ، منفی‌تر و میزان خودبخودی شدن فرآیند حذف رنگ افزایش یافته است.

در جدول‌های 7 و 8، بیشترین ظرفیت جذب، q_m ، جاذب استفاده شده در این پژوهش، با q_m برخی جاذب‌های استفاده شده برای حذف رنگ تارترازین و ایندیگوکارمین مقایسه شده است. این مقایسه نشان می‌دهد که نانوفیبر کیتوسان/ پلی-وینیل-الکل شبکه‌دار شده با گلو تار آلدهید در مقایسه با سایر جاذب‌ها، ظرفیت جذب بالایی در حذف رنگ تارترازین و همچنین ایندیگوکارمین دارد.

نتیجه گیری

در این تحقیق نانوفیبر کیتوسان/ پلی-وینیل-الکل به روش الکترووریسی تهیه و سپس با گلو تار آلدهید شبکه‌دار شد. ویژگی‌های ریخت-شناسی جاذب با استفاده طیف‌سنجی FT-IR و SEM بررسی شد و به عنوان جاذب برای حذف همزمان دو رنگ تارترازین و ایندیگوکارمین مورد استفاده قرار گرفت. حذف رنگ با کاهش pH افزایش می‌یابد و سینتیک جذب با مدل سینتیک شبه مرتبه‌دوم مطابقت دارد. داده‌های همدمايي نشان می‌دهند که جاذب از مکان‌های یکنواختی تشکیل شده (مدل لانگمویر) است. نتایج حاصل از پارامترهای ترمودینامیکی، خوبه‌خودی بودن و گرماگیر بودن فرآیند حذف را نشان می‌دهند.

سپاسگزارى

نویسندگان این مقاله از همکاری گروه‌های شیمی و فیزیک دانشکده علوم دانشگاه شهید چمران اهواز کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

- 1) J. Zhang, P. Zhanga, S. Zhang, Q. Zhou, Sep. Sci. Technol. 49 (2014) 877
- 2) C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob, S.K. Jeong, A.N. Grace, A. Bhatnagar, J. Chem. Eng. 306 (2016) 1116.

در صورتی که مقدار آن برابر با یک باشد، جذب خطی و اگر مقدار R_L بزرگتر از یک باشد، جذب سطحی آنالیت بر روی جاذب نامطلوب می‌باشد. در جدول 2، مقدار R_L برای غلظت‌های مختلف آمده که نشان دهنده انجام واکنش جذب در شرایطی مطلوب است [8]. همچنین، براساس مقادیر R_L در جدول 1، مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه رنگ، R_L کوچکتر شده و به سمت مقدار صفر میل می‌کند. به تعبیر دیگر، می‌توان استنباط نمود که با افزایش غلظت اولیه رنگ، ماهیت فرایند جذب سطحی به سوی فرآیندی برگشت‌ناپذیر سوق پیدا می‌کند.

همدمای فروندلیچ

همدمای فروندلیچ که یک معادله تجربی است، برای توصیف جذب-سطحی چند لایه بر روی سطوح نا همگن به کار می‌رود. در این همدمای فرض می‌شود که مکان‌های جذب سطحی به صورت نمایی، نسبت به مقدار ماده جذب سطحی شده، افزایش می‌یابند. مدل جذب فروندلیچ بر اساس معادله (5) بیان می‌شود.

$$\log q_e = 1/n \log C_e + \log K_f \quad (5)$$

داده‌های حاصل از همدمای لانگمویر و فروندلیچ برای رنگ‌های تارترازین و ایندیگوکارمین در جدول 2 آمده است.

سینتیک جذب

به منظور بررسی سازوکار و سرعت فرآیند جذب سطحی، معمولاً از دو معادله شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم زیر استفاده می‌شود:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303 \quad (6)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (7)$$

نتایج بررسی سینتیک جذب سطحی در جدول‌های 3 و 4 آورده شده است. با توجه به نزدیک بودن ضریب همبستگی مدل سینتیک شبه مرتبه‌دوم به یک، مشخص می‌شود که سینتیک جذب هر دو رنگ، از معادله شبه مرتبه‌دوم پیروی می‌کند. همچنین، مقدارهای بدست آمده q_e از معادله‌های شبه مرتبه اول و دوم، با مقادیر تجربی q_e مقایسه شد. مقدارهای q_e شبه مرتبه‌دوم، تطابق بیشتری با مقدارهای q_e تجربی دارد. این نکته تائید دیگری بر تبعیت داده‌های سینتیک از معادله شبه مرتبه‌دوم می‌باشد.

بررسی پارامترهای ترمودینامیک جذب سطحی

تعداد بین رنگ موجود در محلول و رنگ جذب شده بر سطح جاذب، یک تعادل ترمودینامیکی است که ثابت تعادل ترمودینامیکی آن، K_c ، از معادله (8) بدست می‌آید:

$$K_c = C_0 - C_{eq} / C_{eq} \quad (8)$$

در این معادله C_0 و C_{eq} غلظت‌های اولیه و تعادلی جذب‌شونده در محلول می‌باشند. آنتالپی استاندارد (ΔH°) از معادله وانت هوف (معادله 9) بدست می‌آید [15]:

- Polym. 16 (2015) 1861.
- 15) محمدرضا، فتحی، فاطمه، مقدمیان پور؛ دانشگاه سمنان، مجله اندیشه علوم، شماره 39 (1395) 64.
- 16) R. Ansari, M.B. Keivani, A.F. Delavar, J. Polym. Res. 18 (2011) 1931.
- 17) A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, A.M.G Tavares, R.E. Bruns. J. Hazard. Mater. 92 (2008) 153.
- 18) A. Mittal, J. Mittal, L. Kurup, J. Hazard. Mater. 136 (2006) 567.
- 19) A. Mittal, L. Kurup, J. Mittal, J. Hazard. Mater. 146 (2007) 243.
- 20) J. Goscianska, R. Pietrzak, Catal. Today 249 (2015) 259.
- 21) P.K. Gautam, R.K. Gautam, J. Environ. Chem. Eng. 3 (2015) 2560.
- 22) C. Cheng, J. Hu, D. Shao, J. Li, X. Wang, J. Hazard. Mater. 164 (2009) 923.
- 23) U.R. Lakshmi, V.C. Srivastava, I.D. Mall, D.H. Lataye, J. Environ. Manag. 90 (2009) 710.
- 24) J.S. Gopi, P. Balakrishnan, A. Pius, S. Thomas, J. Carbohydr. Polym. 165 (2017) 115.
- 25) Y. Hu, X. Chen, Z. Liu, G. Wang, S. Liao, J. Environ. Manag. 166 (2016) 512.
- 26) M.G. Yazde, M. Ivanic, A. Mohamed, A. Uheide, J. RSC Adv. 43 (2018).
- 27) M. Li, H. Wang, S.Wu, P. Zhi, RSC Adv. 2 (2012) 900.
- 3) T.W. Seow, C.K. Lim, Int. J. Appl. Eng. Res. 11 (2016) 2675.
- 4) H. Deng, Z. Wei, X. Wang, J. Carbohydr. Polym. 157 (2017) 1190.
- 5) U. Habiba, T.A. Siddique, T.C. Joo, A. Salleh, B. C. Ang, A.M. Afifi, J. Carbohydr. Polym. 157 (2017) 1568.
- 6) Q. Liu, B. Yang, L. Zhang, R. Huang, Q. Liu, B. Yang, L. Zhang, R. Huang, J. Biolog. Macromol. 72 (2015) 1129.
- 7) T.E. Bektaş, Water Sci. Technol. 76 (2017) 454.
- 8) W. Liang, Y. Wang, W. Dayong, J. Nanosci. Nanotechnol. 16 (2016) 2922.
- 9) محمد رضا، فتحی، داریوش؛ الماسی فر، دانشگاه سمنان، مجله اندیشه علوم، شماره 43 (1396) 151.
- 10) X. Zhu, L. Bao, Y. Wei, J. Ma, Y. Kong, J. Biolog. Macromol. 91 (2016) 409.
- 11) M.I. Shariful, S.B. Sharif, J.J.L. Lee, U. Habiba, B. C. Ang, M.A. Amalina, J. Carbohydr. Polym. 157 (2017) 57.
- 12) L. Chunyao, T. Lou, X. Yan, Y. Long, C. Guangpeng, X. Wang, J. Biolog. Macromol. 106 (2017) 768.
- 13) T. Lou, X. Wang, X. Yan, Y. Miao, Y.Z. Long, H.-L. Yin, B.S.G. Song, J. Chem. Eng. 64 (2016) 341.
- 14) N.M. Mahmoodi, Z. Mokhtari-Shourijeh, J. Fibers